

旋涂法快速制备双层二元胶体微球有序薄膜^{*}

刘忍肖 董 鹏[†] 陈胜利

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京 102249)

(2008 年 3 月 5 日收到,2008 年 5 月 8 日收到修改稿)

以较大粒径的聚苯乙烯或 SiO_2 胶体微球的单层有序薄膜作基膜,较小粒径的 SiO_2 微球作第二层,用分步旋涂法快速制备了二元双层胶体微球复合有序薄膜.膜中小粒径微球与大粒径微球的粒径比 $\gamma = 0.20\text{—}0.56$,大粒径与小粒径微球的排列方式可表示为 LS_x ($x = 1, 2, \dots, 13$).旋涂速度、旋涂时间、微球悬浮介质的黏度、悬浮液中微球的数密度、旋涂衬底的可润湿性等因素均会影响旋涂组装胶粒薄膜的质量.在旋涂衬底能够被胶体微球悬浮介质完全润湿的前提下,适宜的胶体微球数密度、旋涂速度、旋涂时间是旋涂组装有序薄膜的必要条件.

关键词:复合有序薄膜,分步旋涂,胶体微球模板

PACC: 8270D, 8116D, 8115N

1. 引 言

微米或亚微米尺度的单分散胶体微球能够自组装形成具有三维有序结构的胶粒晶体,在生物、化学、光学、电学及磁性材料等方面具有重要的潜在应用^[1].但传统的重力沉降、垂直沉积等胶粒自组装方法难以精确控制组装层数,且几乎只能由单一材料、单一尺度的胶体微球进行有序组装,获得的三维有序结构也仅仅具有面心立方或六方密堆积排列方式,有序组装层数的不可控性、排列方式、微球材料的局限性限制了胶粒晶体的应用范围.如果能将多尺度、多成分的胶体微球进行有序组装,所得有序排列的结构和性质将与单一尺度、单一成分胶体微球形成的受限结构和性质不同,必然会使胶粒晶体具有新颖、独特的性质,从而大大拓展胶粒晶体的应用领域^[2].

获得复合胶粒晶体的途径之一是将多尺度、多成分胶体微球的混合体系同时进行自组织,但是这种方法难以同时控制各组分微球的组装行为.文献[3]利用加速蒸发的垂直沉积方法可同时将两种不同尺寸的胶体微球组装,得到具有由大球(L)层与小球(S)层组成的 LS_3 甚至更复杂排列方式的复合

有序薄膜.但是二元共混体系在静电力与熵力的作用下不能得到小球与大球的粒径比 $\gamma > 0.225$ 的二元微球有序膜,且该薄膜仅由单一成分的聚苯乙烯(PS)微球组成.将不同尺度、不同成分的胶体微球进行逐层组装,可能是获得由任意尺度和材料的胶体微球组成且具有复杂排列方式胶粒晶体合金的有效途径.文献[4]通过逐层垂直沉积制备不同尺度的 SiO_2 和 PS 胶体微球的双层薄膜,但逐层垂直沉积组装所需时间长、操作复杂,而且文献[4]中仅得到了 LS 和 LS_2 两种排列方式,其小球与大球粒径比的范围较窄($\gamma = 0.48\text{—}0.54$).采用逐层垂直提拉组装方法^[2]能够得到较大面积不同尺寸的 PS 二元胶体微球有序膜,其小球与大球的粒径比范围较宽($\gamma = 0.34\text{—}0.72$),有 LS_2 和 LS_5 两种排列方式,但是垂直提拉过程需精密控制,且操作复杂、耗时较长.旋涂方法能够在短时间内快速制备胶体微球有序膜,Wang 等^[5]采用分步旋涂方法制备了单一 SiO_2 成分的二元胶体微球有序双层膜,为 LS_2 排列方式.本文采用分步旋涂组装方法,以较大粒径的 PS 或 SiO_2 胶体微球的有序单层薄膜作为模板,旋涂组装较小粒径的 SiO_2 胶体微球形成二元双层有序薄膜,得到了小球与大球粒径比的范围较宽($\gamma = 0.20\text{—}0.56$)且小球与大球形成多种排列方式 LS_x ($x = 1,$

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50702077)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: p.dong@china.com

2, ..., 13) 的二元双层同质或异质胶体微球有序薄膜,并对影响微球旋涂组装的因素进行了较详细考察.

2. 实 验

2.1. 试剂及仪器

实验中所用胶体微球均自行制备,粒径为 1002 nm 的 PS 胶体微球通过分散聚合方法在乙醇反应体系中制备,粒径分布相对标准偏差 $\delta = 5.5\%$; 粒径为 1419 nm ($\delta = 2.56\%$) 的 PS 胶体微球通过无皂乳液聚合在水反应体系中制备,粒径分别为 2008 nm ($\delta = 1.05\%$), 1120 nm ($\delta = 3.26\%$) 和 413 nm ($\delta = 1.96\%$) 的 SiO₂ 胶体微球通过种子生长法^[6]制备.

2.2 cm × 2.2 cm 的盖玻片作为旋涂组装衬底.旋涂仪采用中国科学院微电子研究所生产的 KW-4A 型台式匀胶机.使用 Leica Cambridge S-360 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征薄膜形貌.

2.2. 实验方法

用于旋涂组装的玻璃基片依次用甲苯、丙酮、氯仿、无水乙醇超声清洗 15 min,之后在双氧水与浓硫酸体积比为 3:7 的混合液中加热处理 2 h,最后用二次蒸馏水充分冲洗并在 110 °C 烘箱中快速烘干.旋涂组装前,将衬底在重铬酸钾和浓硫酸洗液中浸泡

5 s,用二次蒸馏水反复冲洗、室温晾干后使用.

旋涂组装时,先将玻璃基片水平放置于旋涂仪托盘上,抽真空将基片固定.将一滴(约 0.04 ml)粒径分别为 1002, 1419 nm 的 PS 胶体微球或 2008 nm 的 SiO₂ 胶体微球悬浮液滴加在衬底中央,启动旋涂仪,则胶体微球悬浮液会在离心力和流体剪切力的作用下在衬底表面铺展开,微球在衬底上会自组装形成单层有序薄膜.将 PS 或 SiO₂ 胶体微球的单层有序薄膜作为模板,在其上旋涂组装粒径分别为 413 或 1120 nm 的 SiO₂ 胶体微球,可得到双层同质或异质二元胶体微球有序薄膜.

胶体微球的旋涂组装受悬浮液中微球的数密度 C 、悬浮介质黏度 η 、旋涂速度 v 、旋涂时间 t 及旋涂衬底的可润湿性等条件的影响.本工作中胶体微球的旋涂组装条件如下:不同胶体微球悬浮液中微球的数密度 C 为 3×10^{10} — 9×10^{11} /ml,旋涂速度 v 为 400—1200 r/min,旋涂时间 t 为 20 s.

3. 实验结果

制备得到作为基膜的粒径为 1002 nm 的 PS 单层有序薄膜如图 1 所示.胶体微球以无水乙醇 (44.21 wt%) + 异丙醇 (55.79 wt%) 为悬浮介质, $C = 4.68 \times 10^{11}$ /ml, $v = 1200$ r/min, $t = 20$ s 的条件下旋涂组装获得.由图 1 可见,PS 胶体微球形成有序单层薄膜,但微球间存在位错,呈多晶共存排列方式.

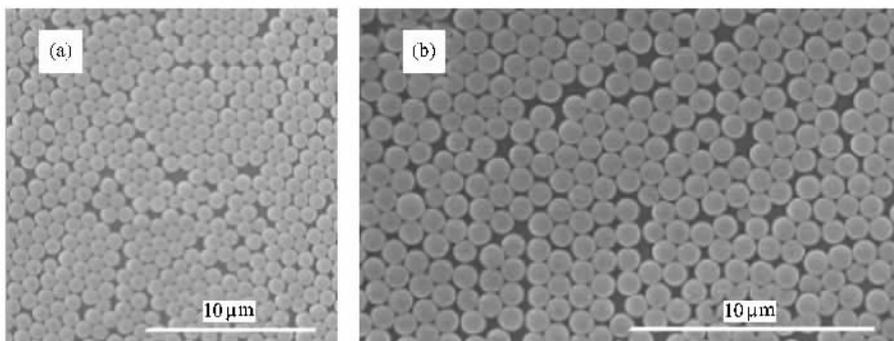


图 1 粒径为 1002 nm 的 PS 胶体微球单层有序薄膜的 SEM 照片 (a) 和 (b) 分别为单层有序薄膜不同区域的微球排列状态

制备得到 SiO₂ 和 PS 胶体微球的粒径分别为 413, 1002 nm 的 SiO₂/PS 双层异质有序薄膜如图 2 所示.以粒径为 1002 nm 的 PS 胶体微球单层有序薄膜作基膜,粒径为 413 nm 的 SiO₂ 胶体微球水悬浮液在 $C = 1.49$ — 3.79×10^{11} /ml, $v = 1000$ r/min, $t = 20$ s 的

条件下旋涂组装而成. SiO₂ 与 PS 胶体微球的粒径比 $\gamma = 0.41$.由图 2 可见, SiO₂ 微球在 PS 微球模板的颗粒间隙进行组装,形成排列方式分别为 LS, LS₂, LS₃ 的二元双层异质有序薄膜.

制备得到粒径为 1419 nm 的 PS 胶体微球的单

层有序薄膜如图 3 所示. PS 微球的水悬浮液在 $C = 3.23 \times 10^{11} / \text{ml}$, $v = 800 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 条件下旋涂形

成, 胶体微球形成大面积有序的六方密排单层膜.

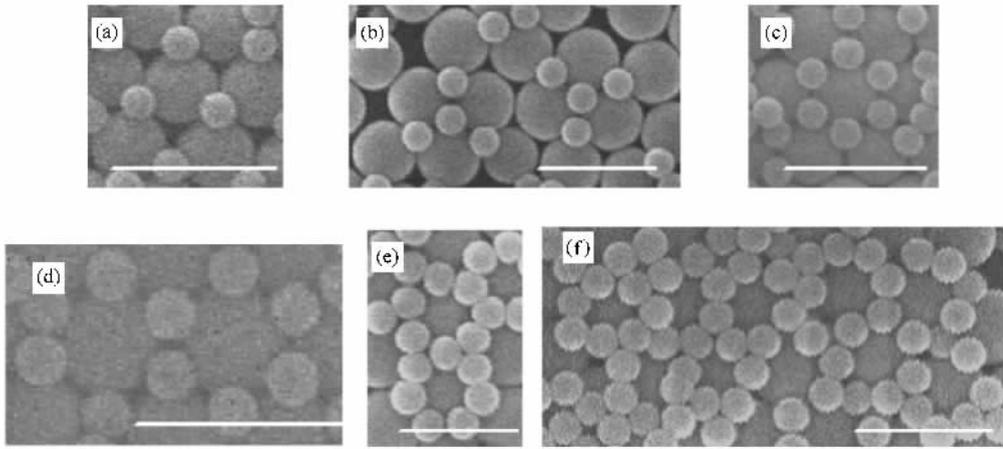


图 2 粒径为 413 nm 的 SiO_2 和 1002 nm 的 PS 胶体微球形成的双层异质有序薄膜的 SEM 照片 (a) 和 (b) 为 L_1 排列方式 (c) 和 (d) 为 L_2 排列方式 (e) 和 (f) 为 L_3 排列方式. 图中标尺长度为 $2 \mu\text{m}$

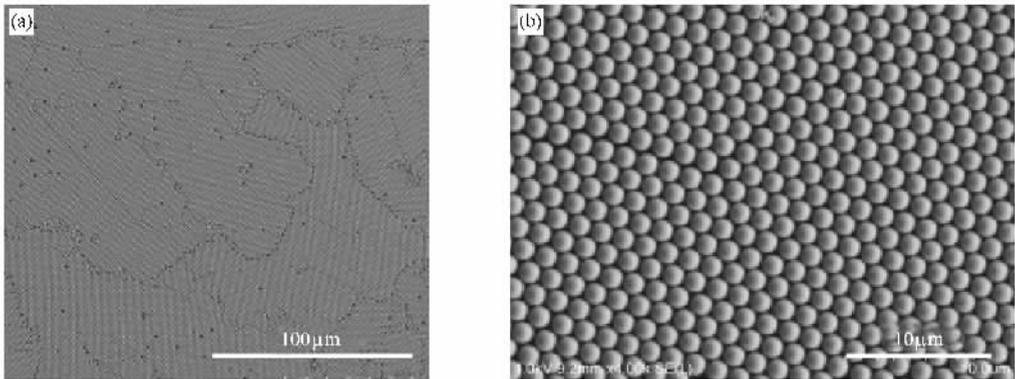


图 3 粒径为 1419 nm 的 PS 胶体微球的单层有序薄膜的 SEM 照片 (b) 为 (a) 中白色方框区域的放大图像

制备得到粒径为 413 nm 的 SiO_2 和 1419 nm 的 PS 胶体微球的 SiO_2/PS 双层异质有序薄膜如图 4 所示. 以粒径为 1419 nm 的 PS 微球单层有序薄膜作为模板, 将粒径为 413 nm 的 SiO_2 微球水悬浮液, 在 $C = 3.79 \times 10^{11} / \text{ml}$, $v = 1000 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 的条件下旋涂形成. 小粒径 SiO_2 微球与大粒径 PS 微球的粒径比 $\gamma = 0.29$, SiO_2 微球在 PS 模板的微球空隙间组装, 形成具有更高配位数的 L_{S_6} 排列方式的二元异质双层有序薄膜. 与图 2 比较可知, 在保证第二层胶体微球的数密度足够大, 达到能够将作为模板的微球间空隙填满时, 小粒径微球与大粒径微球的粒径比越小, 所得双层有序薄膜中二元微球排列方式的配位数越高.

制备得到粒径为 2008 nm 的 SiO_2 胶体微球的单

层有序薄膜如图 5 所示. SiO_2 微球的水悬浮液在 $C = 8.67 \times 10^{10} / \text{ml}$, $v = 400 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 的条件下旋涂形成. SiO_2 微球形成大面积有序的六方密排单层薄膜, 微球间仅存在少量位错.

制备得到 413 nm $\text{SiO}_2/2008 \text{ nm SiO}_2$ 和 1120 nm $\text{SiO}_2/2008 \text{ nm SiO}_2$ 双层二元同质胶体微球有序薄膜如图 6 所示. 这两种膜是以新鲜制备的 (胶体微球旋涂组装成膜后室温放置 15 min, 薄膜表面能被水完全润湿, 即接触角接近于 0°) 2008 nm 的 SiO_2 微球单层有序薄膜作为模板, 分别旋涂组装粒径为 413 和 1120 nm 的 SiO_2 微球形成. 其中 413 nm $\text{SiO}_2/2008 \text{ nm SiO}_2$ 双层二元胶体微球有序薄膜如图 6(a)(b) 所示. 粒径为 413 nm 的 SiO_2 胶体微球水悬浮液在 $C = 3.79 \times 10^{11} / \text{ml}$, $v = 1000 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 条件下旋

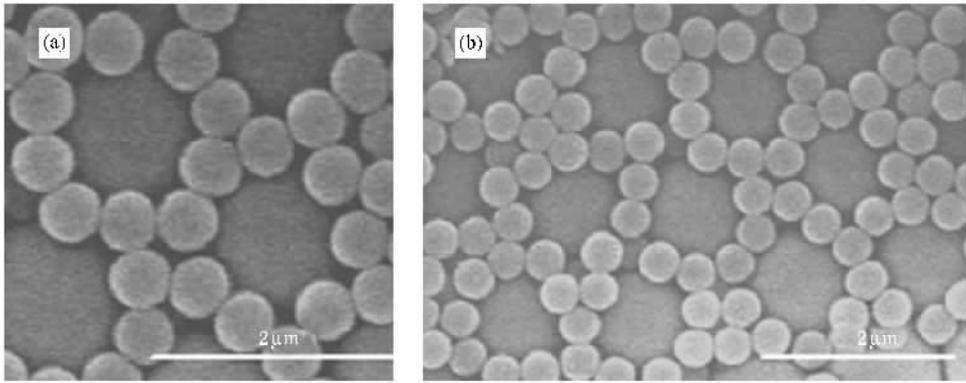


图4 粒径为413 nm的 SiO_2 和1419 nm的PS胶体微球形成的 SiO_2/PS 双层异质有序薄膜的SEM照片 (a)为(b)局部区域的放大图像,排列方式为 $\text{LS}_{5,6}$

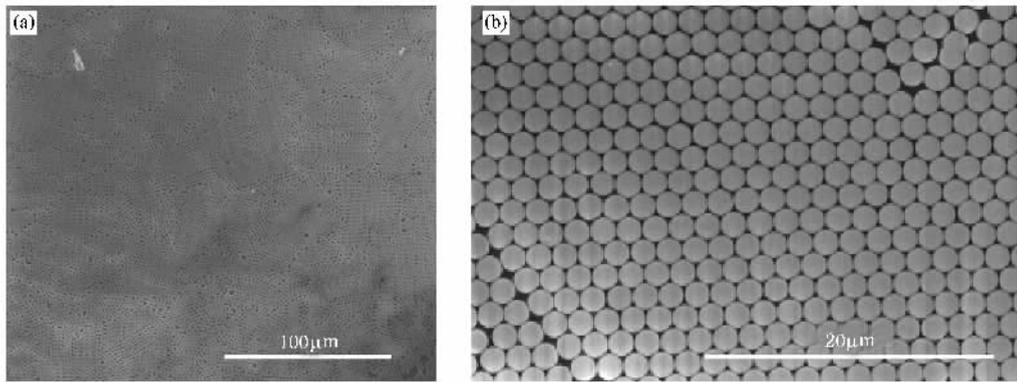


图5 粒径为2008 nm的 SiO_2 胶体微球的单层有序薄膜的SEM照片 (b)为(a)中白色方框区域的放大图像

涂组装 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 二元同质有序薄膜如图6(a)所示.小粒径 SiO_2 微球在大粒径微球模板上形成高配位数的 $\text{LS}_{7,8}$ 排列方式,而粒径为413 nm的 SiO_2 微球在 $C = 7.12 \times 10^{11}/\text{ml}$, $v = 1000 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 条件下旋涂组装 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 二元同质有序薄膜如图6(b)所示,413 nm SiO_2 形成具有更高配位数的 $\text{LS}_{11,12}$ 排列方式.1120 nm $\text{SiO}_2/2008 \text{ nm SiO}_2$ 双层二元胶粒薄膜如图6(c)(d)所示.由粒径为1120 nm的 SiO_2 胶体微球在 $C = 3.93 \times 10^{10}/\text{ml}$, $v = 500 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 条件下旋涂形成.1120 nm的 SiO_2 胶粒形成低配位数的 LS_2 排列方式.粒径为1120 nm的 SiO_2 胶粒乙醇悬浮液在干后的粒径为2008 nm的 SiO_2 微球模板(即胶体微球旋涂组装成膜后室温放置24 h,表面不能被水完全润湿,接触角为 51°)上进行旋涂组装形成1120 nm $\text{SiO}_2/2008 \text{ nm SiO}_2$ 二元双层有序薄膜如图6(d)所示.旋涂组装条件为 $C = 3.48 \times 10^{10}/\text{ml}$, $v = 500 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$.粒径为1120 nm的 SiO_2 微球形成

与图6(c)中相同的 LS_2 排列方式.

4. 薄膜旋涂组装的影响因素

4.1. 模板的可润湿性对第二层胶体微球旋涂组装的影响

对模板的可润湿性对第二层微球旋涂组装行为的影响进行考察发现,模板表面的可润湿性对第二层微球能否在旋涂组装形成有序薄膜影响显著.新鲜制备的模板能够被水完全润湿,第二层微球悬浮液能够铺展形成均匀的液膜,从而旋涂组装可得到具有较高质量的双层二元同质或异质微球有序薄膜.干后的模板却不能被水完全润湿,存在大于 50° 的接触角,如图7所示.水在干后的 SiO_2 和PS模板上的接触角分别为 51° 和 74° ,即水滴不能在模板上铺展.

由于固体表面的润湿性与表面粗糙度有关^[7],

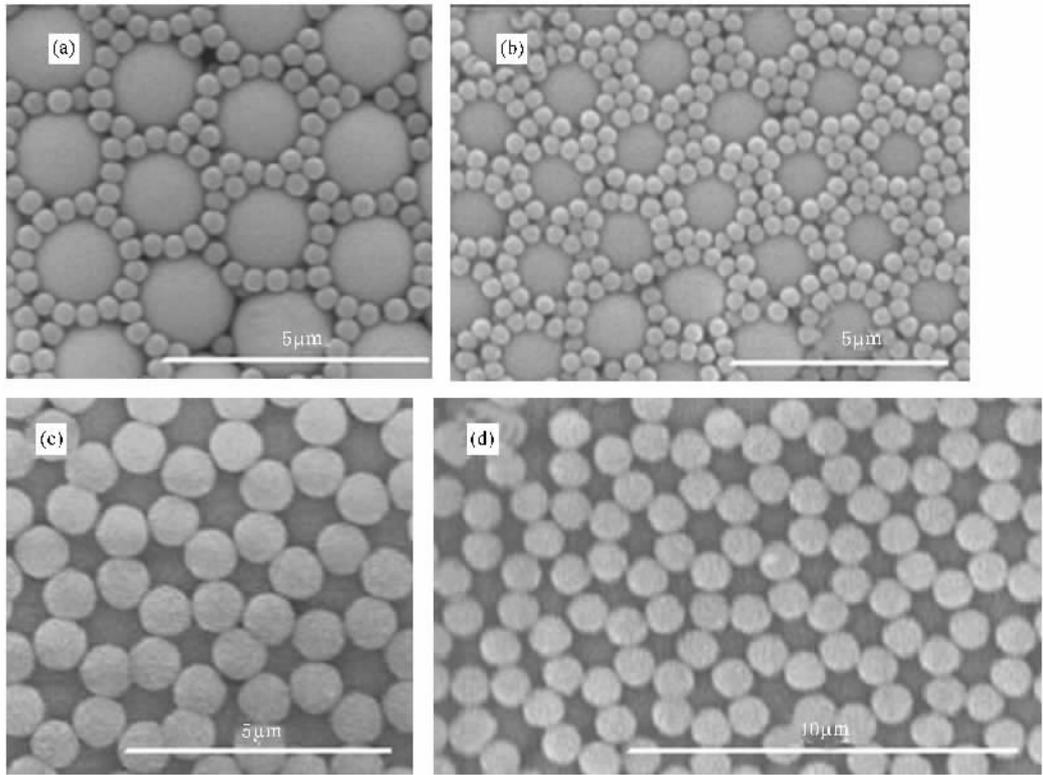


图 6 413 nm SiO_2 /2008 nm SiO_2 和 1120 nm SiO_2 /2008 nm SiO_2 双层二元同质胶体微球有序薄膜的 SEM 照片 (a) 粒径为 413 nm 的 SiO_2 微球在新鲜模板上形成 $\text{LS}_{7,8}$ 排列方式 (b) 粒径为 413 nm 的 SiO_2 微球在新鲜模板上形成 $\text{LS}_{11,12}$ 排列方式 (c) 粒径为 1120 nm 的 SiO_2 微球(水悬浮液)在新鲜模板上形成 LS_2 排列方式 (d) 粒径为 1120 nm 的 SiO_2 微球(乙醇悬浮液)在干后模板上形成 LS_2 排列方式

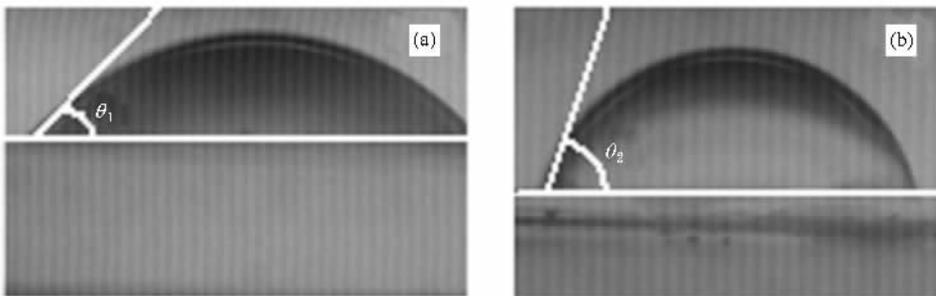


图 7 水与干后的胶粒模板润湿角 θ (a) SiO_2 胶粒模板, $\theta_1 = 51^\circ$ (b) PS 胶粒模板, $\theta_2 = 74^\circ$

可由下列 Wenzel 公式对模板胶粒膜表面进行粗糙度校正^[81]:

$$r(\gamma_{\text{sg}} - \gamma_{\text{sl}}) = \gamma_{\text{lg}} \cos \theta, \quad (1)$$

$$r = \cos \theta / \cos \theta',$$

其中, r 为微球模板表面的粗糙度, θ 和 θ' 分别为微球模板与水、胶体微球与水之间的接触角. 经校正后得到 SiO_2 微球模板与水之间的接触角为 51° — 72° , PS 微球模板与水之间的接触角为 74° — 82° , 即胶体微球在旋涂成膜并在室温下放置 24 h 后, 微球

模板表面的可润湿性由完全润湿变为部分润湿. 微球模板表面可润湿性的下降导致胶体微球水悬浮液在旋涂组装时不能形成均匀铺展的液膜, 反而大部分在旋涂组装初期 (1—2 s) 即被甩出, 只有零星残留在模板表面, 从而使第二层微球只形成不均匀的无序分布, 如图 8 所示. 因此, 第二层胶体微球要在基膜上旋涂组装形成二元双层有序薄膜, 微球悬浮液必须首先满足在基膜上完全润湿这一前提条件.

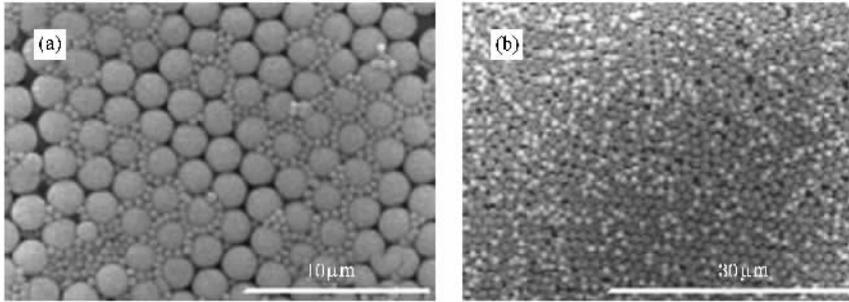


图8 粒径为413和1120 nm的SiO₂微球水悬浮液在干后的粒径为2008 nm的SiO₂微球模板上旋涂组装所得双层无序薄膜的SEM照片 (a)粒径为413 nm的SiO₂微球在干后的模板上的排列方式 (b)粒径为1120 nm的SiO₂微球在干后模板上的排列方式

4.2. 悬浮液微球数密度、旋涂速度、旋涂时间及微球成分对旋涂组装结果的影响

胶体微球的大面积单层有序膜是逐层组装的基础,因此分步制备双层微球有序薄膜须首先获得高质量的微球单层有序膜.比较纳米溶胶旋涂制膜^[9-11]及亚微米胶体微球旋涂组装^[5,12,13]可知,纳米溶胶及亚微米胶体微球进行旋涂组装时,影响所得薄膜质量的因素均为旋涂速度、微球悬浮介质黏度、悬浮液的固相浓度等.但亚微米胶体微球的旋涂组装与纳米溶胶的旋涂制膜不同,纳米溶胶会随溶剂的铺展过程形成无序溶胶颗粒薄膜,而亚微米尺度微球的自身质量大,在旋涂过程中随悬浮介质在衬底上的铺展,会在离心力 F_c 、摩擦阻力 F_d 及微球间毛细管力的协同作用下形成紧密有序排列.

假设在旋涂组装过程中,质量为 m 的单个胶体微球以旋涂速度 v 作圆周运动时,其所受的离心力为^[14]

$$F_c = m \frac{v^2}{r},$$

$$m = \rho \frac{\pi D^3}{6}, \quad (2)$$

其中, r 为旋转半径,即微球距旋转轴心的距离; ρ 为微球的密度; D 为微球粒径.假设在距旋转轴心 r 处微球有序旋涂组装需要的离心力为 F_c ,由(2)式可知,微球所受离心力与胶体微球的质量成正比,则个体质量越小的微球,旋涂组装形成有序薄膜所需旋涂速度 v 越大.不同尺度、不同成分的两种微球所受离心力相同时,旋涂速度 v 的比值

$$\alpha = v_1/v_2 = (\rho_2 D_2^3/\rho_1 D_1^3)^{1/2}, \quad (3)$$

其中, ρ 和 D 分别为胶体微球的密度和粒径,对于密度为1.90 g/cm³的SiO₂微球和密度为1.05 g/cm³的

PS微球,

$$\alpha = 0.74 \times \left(\frac{D_{PS}}{D_{SiO_2}} \right)^{3/2}.$$

这说明对于粒径相同的SiO₂和PS胶体微球旋涂组装制备有序胶粒薄膜时,密度较大的SiO₂微球所需旋涂速度要小于PS微球所需的旋涂速度.而对于单一成分的SiO₂或PS微球,粒径越大,形成有序薄膜所需的旋涂速度越小.因此以粒径为1002 nm的PS微球形成单层有序膜的旋涂组装条件为基础,依据(3)式可推算出不同粒径的PS或SiO₂微球旋涂组装形成单层有序薄膜的旋涂速度.实验证实,胶体微球悬浮液在计算速度下旋涂组装,确实能得到质量较高的微球单层有序薄膜,旋涂速度数据如表1所列.

表1 胶体微球旋涂组装有序单层薄膜的旋涂速度

旋涂速度	1002 nm	1419 nm	2008 nm
	PS 微球	PS 微球	SiO ₂ 微球
计算值/r·min ⁻¹	1200	715	315
实验值/r·min ⁻¹	1200	800	400

为保证体积为 V 的微球悬浮液旋涂组装形成单层有序膜,悬浮液中微球应具有适宜的数密度.本工作中取微球悬浮液体积约为0.04 ml进行微球的旋涂组装研究,发现当数密度较低时,微球易形成非连续单层膜,而数密度较高时,微球则易形成多层膜.如果微球在上表面积为 S 的衬底上进行旋涂组装,每次旋涂的悬浮液体积为 V ,则粒径为 D ,密度为 ρ 的悬浮液中微球数密度至少应该满足微球能够在衬底上平铺单层所需的个数,即

$$C \geq \frac{4S}{\pi D^2 V}.$$

以有序微球单层薄膜作为基膜旋涂组装第二层胶体微球时,与单层微球薄膜在衬底上组装有明显的不同,表现在微球的数密度 C 及微球与模板微球的粒径比 γ 对二元双层有序薄膜排列方式的影响,见图 6 和图 9. 随着悬浮液中微球数密度的增大,二

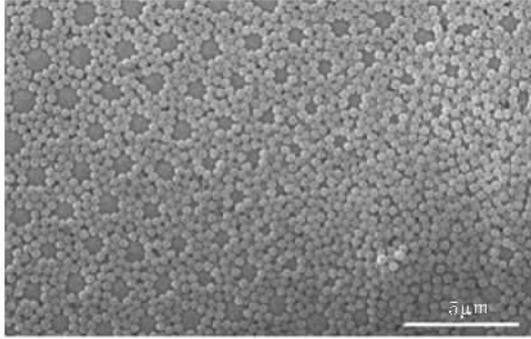


图 9 粒径为 413 nm 的 SiO_2 微球在粒径为 2008 nm 的 SiO_2 模板上旋涂组装所得二元双层薄膜的 SEM 照片

元双层有序薄膜排列方式的配位数也随之增大. 从上层粒径为 413 nm 的 SiO_2 微球的排列方式分析,第二层微球旋涂组装时先在模板微球的空隙最深处沉积组装,形成第一圈有序环状结构(见图 6(a)),如 $C = 3.79 \times 10^{11}/\text{ml}$ 时,二元薄膜排列方式的配位数 $x = 7, 8$; 如果微球的数密度较大,则在第一圈位置占满后第二层胶粒会沿模板微球表面向上组装,紧挨第一圈排列形成第二圈有序环状结构(见图 6(b)),如 $C = 7.12 \times 10^{11}/\text{ml}$ 时,二元薄膜的配位数 $x = 11, 12$; 随着数密度再增加, $C = 9.60 \times 10^{11}/\text{ml}$ 时,微球则继续沿模板微球表面向上沉积组装,以至在部分区域将模板微球全部覆盖而形成连续膜(见图 9),而配位数 x 也随着增大. 第二层微球与模板微球的粒径比对二元双层薄膜的排列方式影响如图 6(a)(c)所示. 因为第二层微球在模板微球间隙中组装,假设模板微球的半径为 R ,只有当上层拟组装微球的半径小于 $R/\sqrt{3}$ 时,第二层微球才能在模板微球的间隙中沉积组装形成二元双层有序薄膜^[15]. 以粒径为 2008 nm 的 SiO_2 微球单层膜为模板旋涂组装二元双层有序薄膜时,第二层微球的粒径应小于 1159 nm,本实验中第二层微球的最大粒径为 1120 nm. 由图 6 可见,当第二层微球的数量足以完全占据模板微球周围第一圈的位置时,较小粒径比 ($\gamma = 0.20$) 的二元微球能形成具有高配位数的排列形式, $x = 7, 8$, 如图 6(a)所示,而较大粒径比 ($\gamma = 0.56$) 的二元微球则形成具有低配位数的排列形式,

$x = 2$, 如图 6(c)所示.

4.3. 悬浮介质性质对胶体微球旋涂组装的影响

将粒径为 1002 nm 的 PS 微球均匀分散在不同悬浮介质中,考察介质性质对胶粒旋涂组装行为的影响. 选用的分散介质分别为无水乙醇、无水乙醇 (44.21 wt%) + 异丙醇 (55.79 wt%)、无水乙醇 (50.12 wt%) + 异丁醇 (49.88 wt%)、无水乙醇 (48.75 wt%) + 乙二醇 (51.25 wt%). 将 PS 胶体微球均匀分散于上述四种悬浮介质中,分散过程无聚集沉积现象发生,说明上述介质对 PS 微球表面完全润湿. 考察悬浮介质的极性及黏度对胶体微球旋涂组装的影响. 悬浮介质的极性会影响胶粒微球悬浮液滴在旋涂组装开始前在衬底表面的铺展状况,悬浮介质的极性越大,微球液滴越易于在衬底表面铺展. 而悬浮介质的黏度会影响微球悬浮液滴在旋涂组装过程中在离心力作用下旋开形成液膜的难易程度,黏度越大,悬浮液滴旋开成膜的难度越大.

介电常数是介质极性的直接反映,介电常数越大,介质的极性越强. 在经典情况下,均匀混合物的介电常数满足以下立方根相加律^[16, 17]:

$$\epsilon^{1/3} = \sum_j \alpha_j \epsilon_j^{1/3}, \quad (4)$$

其中, ϵ 为混合物的介电常数, ϵ_j 为成分 j 的介电常数, α_j 为成分 j 的体积分数.

用 BF-03 型运动黏度测定仪测量混合介质的黏度,测定温度为 22.5°C.

计算及测量所得胶体微球悬浮介质的介电常数及黏度值如表 2 所列.

表 2 PS 胶体微球悬浮介质的性质参数

PS 胶体微球悬浮介质	无水乙醇的 体积分数	介电常数 ϵ	黏度 μ_m /mPa·s
无水乙醇	1.0000	25.70	1.24
无水乙醇 (44.21 wt%) + 异丙醇 (55.79 wt%)	0.4409	21.35	1.62
无水乙醇 (50.12 wt%) + 异丁醇 (49.88 wt%)	0.5052	21.62	1.96
无水乙醇 (48.75 wt%) + 乙二醇 (51.25 wt%)	0.5720	30.31	3.97

PS 胶体微球的旋涂条件如下: $C = 4.68 \times 10^{11}/\text{ml}$, $\nu = 1200 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$,重铬酸钾和浓硫酸浸渍处理后的盖玻片为旋涂衬底. 分散在悬浮介质中的

胶体微球旋涂组装形成的胶粒薄膜如图 10 所示。以无水乙醇为分散介质的胶粒形成分散的岛状结构单层膜如图 10(a)所示,以无水乙醇和异丙醇为分散介质的胶粒形成的非晶态单层膜如图 10(b)所示

示,以无水乙醇和异丁醇为分散介质的胶体微球形成的多层堆积如图 10(c)所示,而以无水乙醇和乙二醇为分散介质的胶体微球旋涂时悬浮液滴不能旋开,则胶体微球也不能进行旋涂组装形成有序薄膜。

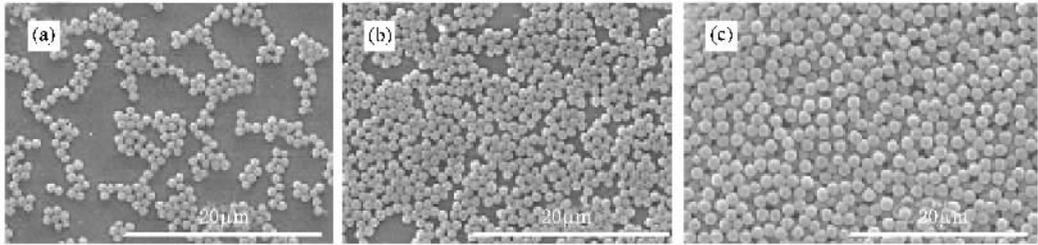


图 10 分散在不同黏度悬浮介质中粒径为 1002 nm 的 PS 微球旋涂组装所得薄膜的 SEM 照片 (a)分散介质为无水乙醇的微球形成岛状的非连续单层薄膜 (b)分散介质为乙醇和异丙醇的微球形成连续非晶态单层薄膜 (c)分散介质为乙醇和异丁醇的胶粒形成多层堆积

将图 10 胶体微球旋涂组装制膜结果与表 2 中胶粒悬浮介质性质参数相比较可知,在本实验选定的旋涂条件范围内,悬浮介质的极性对胶体微球旋涂成膜无明显影响,对微球旋涂组装制膜结果有直接影响的是悬浮介质的黏度。因为微球悬浮液滴并没有随着介质极性的增大而更容易在玻璃基片表面铺展使微球形成单层膜,反而极性最大的无水乙醇和乙二醇混合体系不能旋开形成液膜而使微球旋涂组装。而随着悬浮介质黏度的增大,微球悬浮液滴旋开成膜的难度增大,致使黏度最大的无水乙醇和乙二醇体系不能旋开,从而导致 PS 微球不能进行旋涂组装。因此旋涂组装微球薄膜时,应选取黏度适宜的溶剂作为悬浮介质。如图 1 所示,在以无水乙醇(44.21 wt%) + 异丙醇(55.79 wt%)为悬浮介质, $C = 4.68 \times 10^{11} / \text{ml}$, $v = 1200 \text{ r/min}$, $t = 20 \text{ s}$ 时,粒径为 1002 nm 的 PS 微球能够旋涂组装形成单层密排有序薄膜。

对于二元双层微球有序薄膜的旋涂组装,实质是第二种微球在模板上的组装,微球悬浮介质黏度的影响会有所不同。因为第二层微球的组装是在模

板微球间隙的制导作用下进行,因此只要第二层微球悬浮介质的黏度足够小,能确保旋涂时微球悬浮液在模板上充分铺展,则第二层微球就能在模板上均匀分布并在模板微球的间隙中进行组装从而形成二元双层有序薄膜。

5. 结 论

以较大粒径的 PS 或 SiO_2 胶体微球单层作底膜,将较小粒径的 SiO_2 胶体微球作第二层,用分步旋涂法快速制备了二元双层有序薄膜,膜中小粒径和大粒径微球的粒径比 γ 为 0.20—0.56,形成 $1S_x$ ($x = 1, 2, \dots, 13$) 多种排列方式。

在小粒径和大粒径微球的粒径比一定时,二元双层有序薄膜的配位数由第二层微球的数密度决定,数密度越大,配位数越大。

感谢本课题组袁桂梅研究员、王晓冬博士、赵俊颖硕士提供实验用胶体微球,感谢应用化学系高芒来教授为本实验提供静态接触角测量仪。

[1] López C 2003 *Adv. Mater.* **15** 1679

[2] Kim M H, Im H S, Park O O 2005 *Adv. Mater.* **17** 2501

[3] Kitaey V, Ozin G A 2003 *Adv. Mater.* **15** 75

[4] Velikov K P, Christove C G, Dullens R P A, van Blaaderen A 2002 *Science* **296** 106

[5] Wang D Y, Möhwald H 2004 *Adv. Mater.* **16** 244

[6] Dong P, 2000 *Prog. Nat. Sci.* **10** 575

[7] Cao X P, Jiang Y M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2202 (in Chinese) 曹晓平、蒋亦民 2005 物理学报 **54** 2202

[8] Wang X D, Dong P, Chen S L, Yi G Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3017 (in Chinese) 王晓冬、董鹏、陈胜利、仪桂云 2007 物理学报 **56** 3017

[9] Li Y, Pan Q Y, Zhang J P, Cheng Z X, Chen H H 2004 *J. Inorg. Mater.* **19** 1065 (in Chinese) 李琰、潘庆谊、张剑平、程知萱、

- 陈海华 2004 无机材料学报 **19** 1065]
- [10] Meyerhofer D 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 3993
- [11] Reculosa S, Ravaine S 2003 *Chem. Mater.* **15** 598
- [12] Bornside D E, Macosko C W, Scriven L E 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 5185
- [13] Jiang P, McFarland M J 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13778
- [14] Shen F, Li Y C 1996 *Mechanism of Petroleum Processing Unit* (Beijing : China Petrochemical Press) p156—164 (in Chinese) 沈复、李阳初 1996 石油加工单元过程原理(北京 :中国石化出版社)第 156—164 页]
- [15] Kim M H, Im H S, Park O O 2005 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2501
- [16] Cai S S, Zhu Y 1985 *Classical Electrodynamics* (Shanghai : Fudan University Press) p111—114 (in Chinese) 蔡圣善、朱 耘 1985 经典电动力学(上海 :复旦大学出版社)第 111—114 页]
- [17] Cai J L, Qiao C L, Jiang W J 1999 *J. Hebei Univ. (Nat. Sci.)* **19** 129 (in Chinese) 蔡建乐、乔楚良、江文杰 1999 河北大学学报(自然科学版) **19** 129]

Rapid fabrication of crystalline films with double layers and dual members by spin-coating method^{*}

Liu Ren-Xiao Dong Peng[†] Chen Sheng-Li

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing , China University of Petroleum , Beijing 102249 , China)

(Received 5 March 2008 ; revised manuscript received 8 May 2008)

Abstract

Ordered colloidal particle films with double layers and dual members could be prepared by step-by-step spin-coating method. Monolayer film of larger sized PS or SiO₂ colloids was utilized as template to self-assemble second layer of SiO₂ colloidal particles with smaller diameter. The size ratio γ of smaller and larger colloidal particles was 0.20—0.56 in the composite films. Larger (L) and smaller (S) dual member colloidal particles formed composite crystalline double-layer films with multifarious array-modes , whose structures could be expressed as LS_x (here , L represents larger sized particles , S represents smaller colloidal particles , and x represents the stoichiometry of larger and smaller colloidal particles) , and $x = 1 , 2 , \dots , 13$. The performance of composite colloidal films were influenced mainly by several factors , including spin-coating velocity , spin-coating time , viscosity of suspension medium , number density of colloidal suspension , and the wetting properties of substrates , etc. . On the prerequisite of complete wetting between colloidal suspension and substrate , appropriate number density of colloidal suspension , velocity and time of spin-coating were the necessary conditions for ordered self-assembling to crystalline film of colloidal particles by spin-coating method.

Keywords : composite crystalline films , step-by-step spin-coating , particle template

PACC : 8270D , 8116D , 8115N

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702077).

[†] Corresponding author. E-mail : p.dong@china.com